

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08304788  
PUBLICATION DATE : 22-11-96

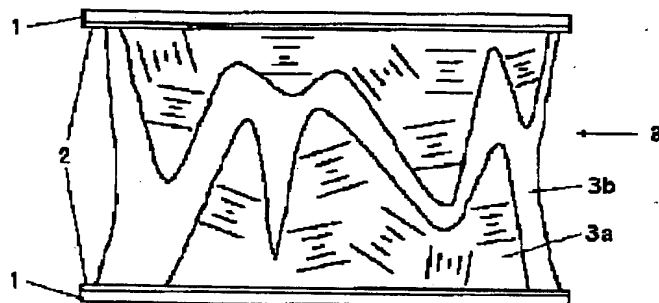
APPLICATION DATE : 02-05-95  
APPLICATION NUMBER : 07108659

APPLICANT : MINOLTA CO LTD;

INVENTOR : KOBAYASHI NOBUYUKI;

INT.CL. : G02F 1/1333 C09K 19/54

TITLE : POLYMER DISPERSION TYPE LIQUID  
CRYSTAL ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the liquid crystal element having high memory performance and high contrast.

CONSTITUTION: This liquid crystal element contains a liquid crystal material 3a that shows a cholesteric phase at room temp. and  $\geq 10\text{wt.}\%$  of a photocurable resin material 3b based on the total weight of the element. Also, in the element, a material which is compatible with the liquid crystal material 3a and does not inhibit the curing of the resin material 3b is mixed with the liquid crystal material 3a and resin material 3b in an amount within such a range that the cholesteric phase of the liquid crystal material 3a after subjecting the liquid crystal material 3a and resin material 3b to photopolymerization and phase separation is not broken and also, the bistability of focal conic arrangement and planar arrangement of the liquid crystal material 3a is not impaired.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-304788

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

G 0 2 F 1/1333

C 0 9 K 19/54

識別記号

庁内整理番号

9279-4H

F I

G 0 2 F 1/1333

C 0 9 K 19/54

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平7-108659

(22) 出願日

平成7年(1995)5月2日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 波多野 卓史

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビルミノルタ株式会社内

(72) 発明者 橋本 清文

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビルミノルタ株式会社内

(72) 発明者 小林 信幸

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビルミノルタ株式会社内

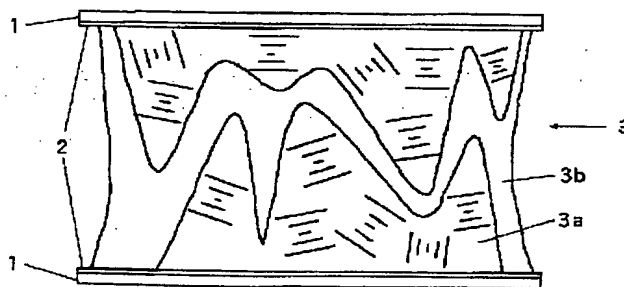
(74) 代理人 弁理士 谷川 昌夫

(54) 【発明の名称】 高分子分散型液晶素子

(57) 【要約】

【目的】 メモリ性を有するとともにコントラストの高い高分子分散型液晶素子を提供する。

【構成】 室温でコレステリック相を示す液晶材料 3 a と全重量の 10 w t % 以上の光硬化性樹脂材料 3 b とを有する高分子分散型液晶素子であって、液晶材料 3 a と相溶し樹脂材料 3 b の硬化を阻害しない材料が、液晶材料 3 a と樹脂材料 3 b とが光重合相分離された後の液晶材料 3 a のコレステリック相を崩さず、且つ、液晶材料 3 a のフォーカルコニック配列及びプレーナ配列の双安定性を崩さない範囲で混合された高分子分散型液晶素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温でコレステリック相を示す液晶材料と全重量の10wt%以上の光硬化性樹脂材料とを有する高分子分散型液晶素子であって、該液晶材料と相溶し該樹脂材料の硬化を阻害しない材料が、該液晶材料と該樹脂材料とが光重合相分離された後の該液晶材料のコレステリック相を崩さず、且つ、該液晶材料のフォーカルコニック配列及びプレーナ配列の双安定性を崩さない範囲で混合されたことを特徴とする高分子分散型液晶素子。

【請求項2】 前記のコレステリック相を示す液晶材料の選択反射波長が赤外域にある請求項1記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項3】 前記液晶材料及び前記光硬化性樹脂材料に混合される材料が該樹脂材料の光重合開始剤であり、該光重合開始剤の割合が、混合された全材料の1wt%以上6wt%以下である請求項1記載の高分子分散型液晶素子。

【請求項4】 前記液晶材料及び前記光硬化性樹脂材料に混合される材料が該樹脂材料の重合に関与しないモノマー材料であり、該モノマー材料の割合が、混合された全材料の1wt%以上6wt%以下である請求項1記載の高分子分散型液晶素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶材料と樹脂材料とからなる高分子分散型液晶素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶材料と樹脂材料とからなる高分子分散型液晶素子は、偏光板やセル作製が不要であることから大面積で明るい液晶パネルへの応用が期待されている。さらに、昭和63年特許出願公表第501512号公報によると、液晶材料としてコレステリック相を示す液晶材料に微量の樹脂材料を加えた液晶素子では、メモリ性を示すことが開示されており、このような液晶素子はTFT・MIM等のメモリ素子が不要で、且つ、高精度の表示ができるディスプレイとして注目されている。

【0003】 すなわち、2枚の透明基板の間にコレステリック液晶又はカイラルネマティック液晶等のコレステリック相を示す液晶材料が挟持された液晶セルでは、該基板の内側に設けられた透明導電膜を介して低電圧をパルス状に印加すると、液晶分子のヘリカル軸が不規則な方向を向くフォーカルコニック配列をとり、入射光が散乱されて液晶は濁って不透明に見える。また同様に高電圧をパルス状に印加すると、液晶分子のヘリカル軸が該基板に対し垂直に並ぶプレーナ配列をとり、液晶は透明になる。そしてこの2つの状態は電圧印加を停止しても安定に保持される。この2つの状態の双安定性は、樹脂により液晶の動きが制限されることによると考えられている。

【0004】 コレステリック相を示す液晶材料では、プレーナ配列状態で、ヘリカルピッチと該液晶の平均屈折率の積に対応する光を選択的に反射して着色透明状態となるため、この現象を利用してカラー表示を行うことが試みられている。しかし、コレステリック液晶材料の選択反射波長は温度及び視野角に対して敏感に変化するため一定の色に保持し難く、実用に向かない。これを解決するため、コレステリック液晶材料の選択反射波長が例えば赤外域になるように該液晶材料を適宜選択すると、可視光は透過して、該液晶材料は透明に見える。この場合、温度によって該液晶材料のヘリカルピッチが変化したり視野角が変化したりすることで選択反射波長が変化しても可視域での該液晶の光散乱透過特性に影響を及ぼさないようにすることが可能である。また、このように液晶材料の選択反射波長を例えば赤外域にすることで得られる透明状態・白濁状態の2状態により、背景色を利用して白・黒表示をすることもできる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、選択反射波長を例えば赤外域に設定し、自己保存性を高めるため樹脂材料の混合割合を大きくすると、ヘリカルピッチが長くなるに従いプレーナ配列状態での可視光の透過率が悪くなり、コントラストが低下する。そこで本発明は、メモリ性を有するとともにコントラストの高い高分子分散型液晶素子を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため本発明者は研究を重ね、以下の知見を得た。すなわち、コレステリック液晶材料と光硬化性樹脂材料とを有する高分子分散型液晶素子において、該液晶材料と相溶し該樹脂材料の硬化を阻害しない材料を混合することにより、該コレステリック液晶材料の選択反射波長が可視光波長外、例えば赤外域にあり、樹脂材料の割合が大きい場合にも、プレーナ配列による透明状態での透過率が向上し、高いコントラストを得ることができる。また、温度変化により該液晶材料のヘリカルピッチが変化したり視野角が変化したりしても可視域での光変調性能に影響がなく、十分な透過率を得ることができる。

【0007】 前記知見に基づき本発明の高分子分散型液晶素子は、室温でコレステリック相を示す液晶材料と全重量の10wt%以上の光硬化性樹脂材料とを有する高分子分散型液晶素子であって、該液晶材料と相溶し該樹脂材料の硬化を阻害しない材料が、該液晶材料と該樹脂材料とが光重合相分離された後の該液晶材料のコレステリック相を崩さず、且つ、該液晶材料のフォーカルコニック配列及びプレーナ配列の双安定性を崩さない範囲で混合されたことを特徴とする。

【0008】 前記の室温でコレステリック相を示す液晶材料には、コレステリック液晶やネマティック液晶にカイラル材料を加えたカイラルネマティック液晶等を用い

ることができる。また、前記液晶材料は選択反射波長が代表例として赤外域にあることが考えられ、これにより該液晶材料がブレーナ配列をとるとき可視光を透過し、透明状態を得ることができる。

【0009】前記光硬化性樹脂材料としては、例えば紫外線硬化性樹脂を挙げることができる。前記液晶材料と相溶し前記光硬化性樹脂材料の硬化を阻害しない材料としては、該光硬化性樹脂材料の光重合開始剤或いは該樹脂材料の重合に関与しないモノマー材料等を用いることが考えられ、その混合量は、それには限定されないが、混合された全材料の1wt%以上6wt%以下であることが考えられる。これは、液晶材料及び樹脂材料の種類や該両者の混合比等によって異なるが、1wt%程度あれば、光硬化性樹脂材料が全重量の10wt%以上含まれる本発明の液晶素子において、該材料添加による十分な効果を得ることができ、また該材料として樹脂材料の光重合開始剤を用いる場合には樹脂材料を硬化させることができると考えられるからである。また、前記液晶材料と前記樹脂材料とが光重合相分離された後の前記液晶材料のコレステリック相を崩さず、且つ、前記液晶材料の双安定性を崩さない上限値は6wt%程度と考えられるからである。上限値は、この他、液晶素子の透明状態での透過率、散乱状態での光散乱特性（散乱角や後方散乱の量）、該液晶素子の使用状態（投射型、反射型）等も考慮して適宜定める。

#### 【0010】

【作用】本発明の高分子分散型液晶素子によると、コレステリック液晶材料と全重量の10wt%以上の光硬化性樹脂材料とを有する高分子分散型液晶素子において、該液晶材料と相溶し該樹脂材料の硬化を阻害しない材料を混合し、液晶材料の選択反射波長を赤外域に設定する。この材料は、該液晶材料と該樹脂材料とが光重合相分離された後の該液晶材料のコレステリック相を崩さず、且つ、該液晶材料の双安定性を崩さない範囲で混合される。本発明の液晶素子は樹脂材料の割合が多いため自己保存性に優れるが、このように樹脂材料の割合が多いにもかかわらず、該コレステリック液晶材料のブレーナ配列による透明状態での透過率が向上し、高いコントラストが得られる。また、背景色を利用して、高いコントラストで例えば白黒表示を行うこともできる。また、液晶材料と相溶し、光硬化性樹脂の硬化を阻害しない前記材料の混合により、温度変化により該液晶材料のヘリカルピッチが変化したり視野角が変化したりしても可視域での光変調性能に影響がなく、十分な透過率を得ることができる。

【0011】前記混合される材料が、前記樹脂材料の光重合開始剤であるときには、該光重合開始剤を、前記樹脂材料を重合させるのに必要な量より多く、前記範囲内で混合するだけでよい。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明の1実施例である高分子分散型液晶素子を図面を参照して説明する。図1は本発明の高分子分散型液晶素子を備えた透過型の液晶表示装置の1例を示している。この液晶表示装置は、1対の透明基板1の内側にそれぞれ透明導電膜2が設けられ、その間に、室温でコレステリック相を示す液晶材料3a及び光硬化性樹脂3bが光重合相分離された複合膜3が挟持されている。この液晶表示装置はTFT・MIM等のメモリ素子を設けずに単純マトリクス駆動を行う。

【0013】コレステリック液晶材料3aはコレステリック液晶やネマティック液晶にカイラル材料を加えたカイラルネマティック液晶で、その選択反射波長は赤外域にある。光硬化性樹脂3bは重合性モノマー又は重合性オリゴマーからなる樹脂材料に液晶3aと相溶する光重合開始剤を加えて得られたものであり、光硬化性樹脂材料の量は複合膜3の全体量に対して10wt%以上である。光重合開始剤の添加量は液晶材料3aのコレステリック相を崩さず、且つ、その双安定性を崩さない範囲にあり、ここでは複合膜3の全体量に対して1wt%以上6wt%以下の範囲にある。光重合開始剤の過剰分は液晶材料3aに溶けた状態で存在している。

【0014】この液晶表示装置の製造にあたっては、透明導電膜2で被覆された1対の基板1を、導電膜2が内側になるようにして図示しないスペーサを挟持させて組み立て、次いで、液晶材料、光硬化性樹脂材料及び光重合開始剤を所定の配合比で混合したものをこの1対の基板1間に満たし、所定の照度の、樹脂の種類に応じた光（例えば紫外線）を照射して樹脂材料を硬化させる。その結果、樹脂材料のみが硬化することにより相分離が生じ、コレステリック液晶材料3aのヘリカル軸が不規則な方向を向くため、液晶3aは可視光を散乱し濁って見える。

【0015】この液晶表示装置を、駆動する際には高低2種類のパルス電圧を印加する。例えば100V程度の電圧を10msecパルス状に導電膜2を介して複合膜3に印加すると、液晶材料3aは初期状態では不規則な方向を向いていたヘリカル軸が基板1に垂直な方向に揃うことでブレーナ配列となるため、可視域の光を透過して透明に見える。さらに、この状態で複合膜3に例えば50V程度の電圧を10msecパルス状に印加すると、ヘリカル軸の軸方向の一様性が崩れ、その結果、ヘリカル軸が不規則な方向を向いて液晶分子配列がフォーカルコニック配列となるため、可視域の光を散乱して濁って見える。この2つの状態は、パルス電圧印加を停止しても安定に保持され双安定性を示す。

【0016】この液晶表示装置によると、液晶材料3aと相溶する光重合開始剤が、液晶材料3aのコレステリック相を崩さず、且つ、その双安定性を崩さない範囲で添加されているため、選択反射波長が赤外域にある液晶材料3aのブレーナ配列状態での可視光の透過率が向上

し、ヘリカルピッチが長くなるほど該透過率が低下するのが抑制されて、高いコントラストが得られる。

【0017】なお、ここでは液晶の光透過率を向上させるために光硬化性樹脂材料の光重合開始剤を該樹脂材料の重合開始に必要な量以上加えているが、光重合開始剤の添加量を重合開始に必要な量とし、それに加えて、液晶材料3aと相溶し、樹脂材料の硬化を阻害しない材料を添加することによっても同様の効果が得られる。次に、図1に示すタイプの液晶表示装置において、可視光の透過率に与える、コレステリック相を示す液晶のヘリカルピッチの大きさの影響について調べた実験について説明する。なお、ヘリカルピッチの変動は選択反射波長の変動をもたらす。

【0018】まず、光重合相分離により液晶と樹脂との複合膜を作製するにあたり、重合開始剤を、樹脂を硬化させるのに十分な量として、樹脂材料に対して3wt%程度の量を混合することにした。この場合、液晶材料と樹脂材料とを重量比で80:20の割合にして複合膜を作製するときには、重合開始剤は複合膜全体に対して0.6wt%程度混合されることになる。

【0019】透明導電膜であるITO膜を被覆した1対のガラス板を、透明導電膜が内側になるようにして幅10 $\mu$ mのスペーサを挟持するようにして組み立てた。ネマティック液晶材料E31LV(メルク社製)にカイラル物質S811(メルク社製)を加えて、選択反射波長がそれぞれ0.55 $\mu$ m、1.0 $\mu$ m、1.5 $\mu$ mになるよう調整した各カイラルネマティック液晶と紫外線硬化性樹脂R128H(日本化薬社製)をそれぞれ重量比で80:20の割合で混合したものに、全重量の0.6wt%になるように光重合開始剤DAROCUR1173(チバガイギー社製)を添加した。この混合物を前記ガラス板対の間に満たし、これに紫外線を15mW/cm<sup>2</sup>で照射して樹脂を硬化させ、相分離させた。

【0020】この3種類の液晶表示装置サンプルは、いずれも100V・10msecのパルス電圧印加で透明状態、50V・10msecのパルス電圧印加で散乱白濁状態となり、各状態は電圧無印加時も保持された。これらのサンプルの可視光の透過状態での透過率を、ヘリウムネオンレーザをガラス板対の片側から照射し、もう一方の側から15cm離れた位置にフォトダイオードを設置してその受光部の出力を測定することで求めた。

【0021】結果を図2に示す。これによると、温度による可視域での光変調特性の変化を改善するために選択反射波長を赤外域に設定しても、ヘリカルピッチが長くなるに従い、換言すれば選択反射波長が長くなるに従い、透過率が減少し、十分な透過率が得られないことが分かる。次に、図1に示すタイプの液晶表示装置において、可視光の透過率に与える光重合開始剤の添加量の影響を調べた実験について説明する。

【0022】ネマティック液晶材料E31LVにカイラ

ル物質S811を加えて選択反射波長が1.1 $\mu$ mになるように調整したカイラルネマティック液晶材料と、紫外線硬化樹脂R128Hを重量比で83:17の割合で混合したものに、重合開始剤DAROCUR1173を全重量のそれぞれ0.6wt%、1wt%、2wt%、3.8wt%、5.7wt%及び7.4wt%添加したものを、それぞれ前記と同様にして光重合相分離して液晶表示装置のサンプルを得た。

【0023】いずれのサンプルでもカイラルネマティック液晶と重合開始剤は良好に相溶していた。また相分離後の複合膜内の液晶は、重合開始剤の添加量が全重量の0.6wt%~5.7wt%のサンプルについては分光測定により、設定した選択反射波長に対応した波長の選択的な反射が確認でき、コレステリック相を示すことが確認できた。重合開始剤を全重量の7.4wt%添加したもののについては、コレステリック相を示さず、等方相を示した。

【0024】これらのサンプルの透過状態での可視光の透過率をヘリウムネオンレーザを使って同様に測定した。結果を図3に示す。これによると、重合開始剤の添加量が増えるにしたがって透過状態での透過率が向上することが分かる。しかし、添加量が7.4wt%のものについては、紫外線照射後散乱状態とはならず透明状態のままであり、パルス電圧印加によっても何らの変化も認められなかった。

【0025】次にネマティック液晶としてMN1000XX[チッソ社製、トラン系フッ素含有ネマティック液晶、 $\Delta n$ :0.219( $\lambda$ =589nm)、 $T_{N-1}$ :69.9 $^{\circ}$ C、 $V_{90}$ :2.29V、 $\eta_{20}$ :30.6cPs]とカイラル物質S811を選択反射波長が1 $\mu$ mになるよう調整したカイラルネマティック液晶と紫外線硬化樹脂R128Hを重量比で80:20の割合で混合したものに、重合開始剤DAROCUR1173を0.6wt%、1wt%、2wt%、3.8wt%及び5.7wt%添加したものをそれぞれ前記と同様にして光重合相分離して液晶表示装置のサンプルを得た。

【0026】このときもカイラルネマティック液晶と重合開始剤は良好に相溶しており相分離後も液晶はコレステリック相にあることが分光測定により分かった。これらのサンプルの透過状態での可視光の透過率をヘリウムネオンレーザを使って同様に測定した。結果を図4に示す。これによると、重合開始剤の添加量が増えるにしたがって透過率が向上することが分かる。しかし、添加量が5.7wt%のものについては、紫外線照射後に散乱状態とはならず透明状態のままであり、パルス電圧印加によっても何らの変化も認められなかった。

【0027】これらの結果から光重合開始剤を、樹脂材料の光重合を開始させるのに必要な量(複合膜の全重量に対して0.6wt%程度)以上の過剰量添加することにより透明状態での透過率が向上するが、添加量があま

り多過ぎると散乱・透過の二状態を取ることができなくなる。これは、液晶中に残る重合開始剤の影響で液晶の平均屈折率が低下し、透過率が向上するものの、該重合開始剤があまり多く存在すると液晶がコレステリック相から等方相になってしまうためと考えられる。

【0028】このことから、樹脂材料の光重合開始剤に限らず、コレステリック相を示す液晶材料と相溶し、樹脂材料の硬化を阻害しない材料が液晶のコレステリック相及び双安定性を崩さない範囲で混合されていれば、同様の効果が得られるのではないかと考え、さらに以下の実験も行った。ネマティック液晶MN1000XXにカイラル物質S811を添加し選択反射波長が $1\mu\text{m}$ になるよう調整したカイラルネマティック液晶に、重合開始剤DAROCUR1173を3wt%添加した紫外線硬化樹脂R128Hを重量比で83:17に混合したものに、それぞれ全重量の0.6wt%、1wt%、2wt%、3.8wt%及び5.7wt%のエポキシ樹脂CY179（チバガイギー社製、脂環式エポキシ樹脂）を混合し、同様にして光重合相分離して5種類のサンプルを得た。

【0029】このときも液晶とCY179は良好に相溶しており、その混合量が全重量の0.6wt%～3.8wt%のサンプルについては相分離後の液晶がコレステリック相であることが観察された。CY179はカチオン重合するためラジカル重合の開始剤であるDAROCUR1173の存在下で紫外線を照射しても硬化せず、相分離後の液晶に溶けた状態になっていると考えられる。また、CY179の混入により液晶の平均屈折率が低下し、樹脂材料の屈折率とのマッチングが向上していると考えられる。高屈折率の樹脂材料を用いる場合は、液晶の平均屈折率を大きくするような材料を添加すればよい。

【0030】透過状態での透過率に与えるCY179の添加量の影響を示したのが図5である。エポキシ樹脂CY179の添加量が多くなるにしたがって、透過率が向上した。しかし、CY179の添加量が5.7wt%のものでは、パルス電圧印加によっても透過状態を保持で

きず散乱状態に戻ってしまい双安定状態を示さなくなった。これにより、カイラルネマティック液晶と相溶し、樹脂の硬化を阻害せず液晶のコレステリック相を崩さない材料を適正量添加することで、透明状態での透過率が向上するが、あまり過剰量添加すると複合膜のメモリー特性を損なうことが分かる。従って、メモリー特性を損なわない範囲で添加しなければならないことが分かる。なお、ここではこのような材料としてエポキシ樹脂CY179を例示したが、これに限らず、液晶材料と相溶し、樹脂材料の硬化を阻害せず、光学的に等方性で液晶の物性に強い影響を及ぼさないモノマー等の材料であれば同様の効果が得られる。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によると、メモリー性を有するとともにコントラストの高い高分子分散型液晶素子を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例の高分子分散型液晶素子を用いた液晶表示装置を示す図である。

【図2】図1に示すタイプの液晶表示装置において、透明状態での透過率に与えるコレステリック液晶のヘリカルピッチの大きさの影響を示す図である。

【図3】図1に示すタイプの液晶表示装置において、透明状態での透過率に与える光重合開始剤の添加量の影響の1例を示す図である。

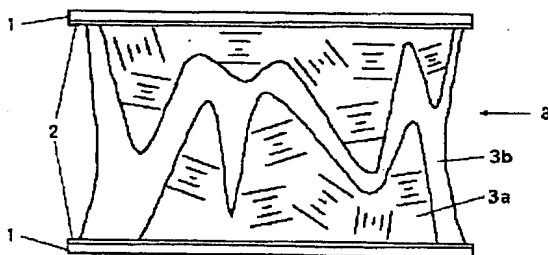
【図4】図1に示すタイプの液晶表示装置において、透明状態での透過率に与える光重合開始剤の添加量の影響の他の例を示す図である。

【図5】図1に示すタイプの液晶表示装置において、透明状態での透過率に与える樹脂CY179の添加量の影響を示す図である。

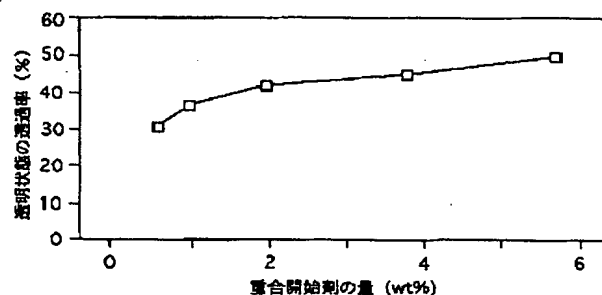
#### 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電性膜
- 3 複合膜
- 3a コレステリック相を示す液晶材料
- 3b 光硬化性樹脂

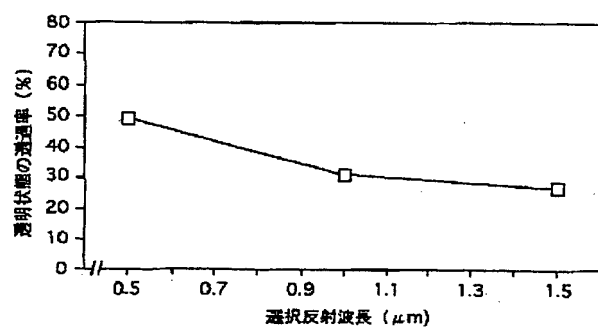
【図1】



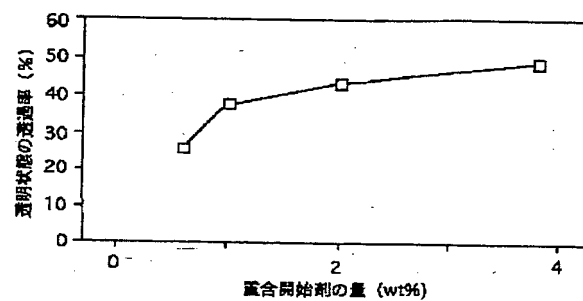
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

